

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-26663
(P2001-26663A)

(43)公開日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 9/06	C E T	C 0 8 J 9/06	4 F 0 7 4
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4 J 0 0 2
53/00		53/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-230831

(22)出願日 平成11年7月13日(1999.7.13)

(71)出願人 000177380

三和化工株式会社

京都府京都市南区上烏羽仏現寺町56番地

(72)発明者 吉村 浩司

兵庫県朝来郡生野町真弓373-66 三和化
工株式会社生野工場内

(72)発明者 丸尾 秀作

兵庫県朝来郡生野町真弓373-66 三和化
工株式会社生野工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 制振性樹脂発泡体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 伸び、柔軟性、耐候性、耐水性に優れる制振性樹脂発泡体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリスチレンとビニルポリイソブレンが結合したトリブロック共重合体50～95重量部とエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体50～5重量部との混合物に発泡剤及び架橋剤を添加、混練し、密閉式金型中に充填し加圧下に加熱後除圧して発泡させる制振性樹脂発泡体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体と、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体との混合物を基材とする制振性樹脂発泡体。

【請求項2】 基材が、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体50～95重量部とエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体50～5重量部との混合物である請求項1記載の制振性樹脂発泡体。

【請求項3】 ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体と、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体系樹脂との混合物に発泡剤及び架橋剤を添加、混練し、密閉式金型中に充填し加圧下に加熱後除圧して発泡させる制振性樹脂発泡体の製造方法。

【請求項4】 混合物が、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体50～95重量部と、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体50～5重量部との混合物である請求項3記載の制振性樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、床材、運動靴、スポーツ用品のパッド等に使用される衝撃吸収性の制振性樹脂発泡体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】制振性発泡体は、軟質で且つ振動減衰能の大きいことを利用して、衝撃吸収、振動吸収などの目的で運動靴、パッド等のスポーツ用品、床材、日曜品等へ使用されている。ポリマーの制振性は、ガラス転移温度近辺やその温度以下の二次転移温度付近でポリマーが粘弾性挙動を示して、内部摩擦が大きく、振動減衰能が大きくなる現象を利用したものである。従来から、ポリウレタンフォームの制振材料が使用され、例えば、軟質ポリウレタンフォームを製造する際の整泡剤を特定量用いて成る制振性能及び吸音性能を兼備した天井、床等に用いる制振材料（特公平5-8209号公報）、有機ポリイソシアネートと特定のポリオールとを、発泡剤、触媒、整泡剤及び可塑効果を有する流動体等の存在下に発泡させて得られる防音・制振フォーム（特公平7-25863号公報）等が提案されている。これらのウレタンフォームの制振材料は、制振性に優れているが、耐候性、耐水性に劣ることが欠点であった。

【0003】また、ゴム系の制振性発泡体が提案されており、例えば、制振性能に優れ、復元速度が遅くて衝撃吸収性に優れ、かつ熱可塑性樹脂と相溶性が良い1・2-ポリブタジエン発泡体の製造方法（特開平7-62130号公報）、制振性を有する1, 2-ポリブタジエンと制振性を有するビニル結合-ポリイソプレン-ポリス

チレンブロック共重合体との混合物の成形体を架橋発泡させる制振性の樹脂発泡体（特開平8-208869号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術の1, 2-ポリブタジエン系発泡体は、1, 2-ポリブタジエンの側鎖にビニル基の二重結合炭素有するので、側鎖間や側鎖と主鎖間で結合して架橋が起こり易く、これにより急激に硬化して、伸びと柔軟性が不足することが欠点であった。従って、本発明の目的は、前記従来技術の欠点を解消し、耐候性、耐水性、伸び及び柔軟性に優れた制振性樹脂発泡体及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、前記目的を達成するため、本発明の制振性樹脂発泡体は、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体と、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体との混合物を、加熱発泡させて制振性樹脂発泡体とすることを特徴とするものである。本発明の制振性樹脂発泡体において、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体は50～95重量部が好ましく、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体樹脂は50～5重量部が好ましい。該トリブロック共重合体が50重量部未満であると制振性が不足し、95重量部を超えると混練作業がしにくいし、メタロセン系ポリエチレン特有の柔軟性に欠ける。本発明の制振性樹脂発泡体の製造方法は、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体とエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体との混合物に発泡剤及び架橋剤を添加、混練し、密閉式金型中に充填し加圧下に加熱後除圧して発泡させることを特徴とする。本発明の製造方法において、前記と同じ理由により、ポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体は50～95重量部が好ましく、炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体は50～5重量部が好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において使用するポリスチレンとビニルポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体は、室温領域にガラス転移温度（ T_g 或は $\tan \delta$ の吸収）を持っており、この温度範囲において高い制振性能を発揮する。本発明において使用するエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体は、該トリブロック共重合体のバインダー、柔軟性の付与、滑り止め効果の付与として作用し、好ましくは、密度0.86～0.90 g/cm³の樹脂を使用することにより、ノンスリップ性及び回復性に優れる。本発明において、エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体は、重合触媒として四価の遷移金属を含むメタロ

セン化合物を用いて得られ、メタロセン化合物としては、一般に、遷移金属を π 電子系の不飽和化合物で挟んだ化合物をいい、ビス(シクロペンタジエニル)金属錯体が代表的なものである。本発明において、 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、及び1-オクテン等が挙げられる。

【0007】以下、本発明に係る制振性樹脂発泡体の製造方法についてその好適な態様を具体的に説明する。まず、ポリスチレンとビニル-ポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体と、エチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体との混合物に発泡剤、架橋剤、及び必要に応じて発泡助剤、充填剤、顔料等を添加し、これを加熱したミキシングロール、加圧式ニードル、押出機等によって練和する。本発明でいう架橋剤とは、樹脂中において少なくとも樹脂の流動開始温度以上の分解温度を有するものであって、加熱により分解され、遊離ラジカルを発生してその分子間もしくは分子内に架橋結合を生じせしめるラジカル発生剤であるところの有機過酸化物、例えばジクミルパーオキシド、1,1-ジターシャリーブチルパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシド、 α , α -ジターシャリーブチルパーオキシド、イソプロピルベンゼン、ターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシドベンゾエートなどがあるが、その時に使用される樹脂によって最適な有機過酸化物を選ばなければならない。

【0008】本発明で使用し得る発泡剤は、ポリエチレン系樹脂の熔融温度以上の分解温度を有する化学発泡剤であり、例えばアゾ系化合物のアゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等；ニトロソ系化合物のジニトロソペンタメチレンテトラミン、トリニトロトリメチルトリアミン等；ヒドラジッド系化合物のp,p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジッド等；スルホンセミカルバジッド系化合物のp,p'-オキシビスベンゼンスルホンセミカルバジッド、トルエンスルホンセミカルバジッド等、がある。本発明においては、発泡助剤を発泡剤の種類に応じて添加することができる。発泡助剤としては尿素を主成分とした化合物、酸化亜鉛、酸化鉛等の金属酸化物、サリチル酸、ステアリン酸等を主成分とする化合物、即ち高級脂肪酸あるいは高級脂肪酸の金属化合物などがある。本発明においては、使用する組成物の物性の改良あるいは価格の低下を目的として、架橋結合に著しい悪影響を与えない配合剤(充填剤)、例えば酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素等の金属酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩、あるいはパルプ等の繊維物質、または各種染料、顔料並びに蛍

光物質、その他常用のゴム配合剤等を必要に応じて添加することができる。

【0009】上記のように練和して得られた発泡性架橋性組成物を密閉式金型に仕込み、プレスにて加圧下で樹脂及び架橋剤の種類に応じて130~170℃、好ましくは140~160℃において、好ましくは、10~50分間加熱した後除圧し、制振性樹脂発泡体を得る。又は、加圧下密閉金型中で加熱して発泡剤を部分的に分解した後除圧して中間発泡体を得、得られた中間体を常圧下、例えば、ジャケット式加熱による発泡機中での加熱又は熱媒浴中での加熱により、最終発泡体を得る二段発泡法等の従来公知の発泡方法が適用出来る。常圧下での加熱温度は、使用する樹脂の種類に応じて140~210℃、好ましくは150~190℃の範囲に設定する。加熱時間は、好ましくは10~90分、さらに好ましくは20~70分である。本発明で得られる制振性発泡体の反ばつ弾性は、JIS K 6401に規定された試験方法で測定される。具体的には、5/8 in 並球を用い、460 mmの高さから自然落下させときの反ばつ距離を落下距離で除した値(百分率)で表わす。本発明において、加圧一段発泡法で製造される発泡倍率3~15倍の制振性樹脂発泡体が、制振性に優れ、特に有用である。

【0010】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例により何等限定されるものではない。

実施例1

ポリスチレンとビニル-ポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体(商品名「ハイブラーHVS-3」、スチレン含有量20%、ビニル結合量55%、ガラス転移温度-19℃、株式会社クラレ製)90重量部、メタロセン系触媒を使用して重合されたポリエチレン系樹脂(商品名「カーネルKS240」、MFR2.2g/10分、密度0.88g/cm³、日本ポリケム株式会社製)10重量部、アゾジカルボンアミド3.5重量部、ジクミルパーオキシド1.1重量部、亜鉛華2.0重量部、ステアリン酸亜鉛0.5重量部からなる組成物を85℃のミキシングロールにて練和し、155℃に加熱されたプレス内の金型(195x380x28mm)に上記練和物を充填し、35分間加圧下で加熱した後除圧し、制振性樹脂発泡体を得た。得られた発泡体は、みかけ密度0.098g/cm³、反ばつ弾性率22.4%であり、制振性に優れ、メタロセン系ポリエチレン特有の柔軟性を有していた。

【0011】実施例2

実施例1において、ポリスチレンとビニル-ポリイソプレンが結合したトリブロック共重合体を80重量部、メタロセン触媒を使用して重合されたポリエチレン系樹脂20重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び同

じ発泡条件で制振性樹脂発泡体を得た。得られた発泡体は、みかけ密度0.102g/cm³、反ばつ弾性率25.6%であり、制振性に優れ、かつメタロセン系ポリエチレン特有の柔軟性を有していた。

【0012】比較例1

実施例1において、ポリスチレンとビニルーポリイソブレンが結合したトリブロック共重合体を40重量部、メタロセン触媒を使用して重合されたポリエチレンを60重量部に変えた以外は、実施例2と同じ配合及び同じ条件で発泡体を得た。得られた発泡体は、みかけ密度0.096g/cm³、反ばつ弾性率42.2%で、制振性に劣るものであった。

*

*【0013】実施例3

実施例1において、ポリスチレンとビニルーポリイソブレンが結合したトリブロック共重合体を70重量部、メタロセン触媒を使用して重合されたポリエチレン系樹脂30重量部に変えた以外は、実施例1と同じ配合及び同じ発泡条件で制振性樹脂発泡体を得た。得られた発泡体は、みかけ密度0.098g/cm³、反ばつ弾性率28.8%であり、制振性に優れ、かつメタロセン系ポリエチレン特有の柔軟性を有していた。

【0014】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
トリブロック共重合体	90重量部	80重量部	70重量部	40重量部
メタロセン系ポリエチレン	10	20	30	60
ADCA	3.5	3.5	3.5	3.5
DCP	1.1	1.1	1.1	1.1
ZnO	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnSt	0.5	0.5	0.5	0.5
プレス条件	155℃ 35分			
温度				
加熱時間				
みかけ密度	0.098g/cm ³			
反発弾性率	22.4%	25.6%	28.8%	42.2%

【0015】

【発明の効果】上述の様に、本発明によれば、ポリスチレンとビニルーポリイソブレンが結合したトリブロック共重合体と、メタロセン系触媒を使用して重合されたポリエチレン系樹脂を併用する為、室温領域にガラス転移温度(T_g或はtanδの吸収)を持っており、この温※

※度範囲において高い制振性能を発揮すると共に、メタロセン系ポリエチレン特有の柔軟性、風合いを有し、得られる発泡体は、制振性、伸び、柔軟性、耐候性、耐水性、遮音性に優れ、運動靴等のスポーツ用品、床材等に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA13B AA17A AA18B BA13
BA15 BA16 BA17 BA18 BA19
BA29 BB02 CA22 CA25 CA30
CC03X CC04X CC04Y CC06X
CC22X CC32X CC32Y CC34X
DA02 DA36 DA40 DA58
4J002 BB05X BB15X BP01W FD147
FD326 GC00 GL00

DERWENT-ACC-NO: 2001-221335**DERWENT-WEEK:** 200123*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Damping resin foam for sport shoes and sport articles, consists of base comprising mixture of copolymer of ethylene and alpha-olefin, and tri-block copolymer of polystyrene and vinyl-polyisoprene

INVENTOR: MARUO S; YOSHIMURA K**PATENT-ASSIGNEE:** SANWA KAKO KK[SANS]**PRIORITY-DATA:** 1999JP-230831 (July 13, 1999)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2001026663 A	January 30, 2001	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001026663A	N/A	1999JP-230831	July 13, 1999

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J9/06 20060101
CIPS	C08L25/04 20060101
CIPS	C08L53/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2001026663 A**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Damping resin foam, consists of base comprising a mixture of (i) copolymer of ethylene and 3-18C alpha-olefin, and (ii) tri-block copolymer of polystyrene and vinyl-polyisoprene.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of damping resin foam. Base mixture comprising (i) copolymer of ethylene and 3-18C alpha-olefin and (ii) tri-block copolymer of polystyrene and vinyl-polyisoprene, cross linking agent, foaming agent are filled into direct vent system metallic mold, heated under pressure, pressure is removed and damping resin foam is obtained.

USE - For pad of flooring, sport shoes and sport articles.

ADVANTAGE - The damping resin excels in elongation, flexibility, impact absorption property, damping capability, sound insulating property, weather resistance and water resistance.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Composition: The base is a mixture comprising (i) 50-5 weight parts (wt.pts) of copolymer of ethylene and 3-18C alpha-olefin, and (ii) 50-95 wt.pts tri-block copolymer of polystyrene and vinyl-polyisoprene.

(In weight parts) Tri-block copolymer of polystyrene and vinyl-polyisoprene (90), and polyethylene resin Kernel KS240 (10) having melt flow rate of 2.2 g/10 minutes and density of 0.88 g/cm³ (obtained by polymerizing in presence of metallocene catalyst), azodicarbonamide (3.5), dicumyl peroxide (1.1), zinc white (2) and zinc stearate (0.5) were mixed at 85degreesC. The mixture was filled in metallic mold and press heated at 155degreesC under applied pressure for 37 minutes. The pressure application was stopped and damping resin foam having density of 0.98 g/cm³, impact resilience rate of 22.4%, and excellent damping, softness was obtained.

TITLE-TERMS: DAMP RESIN FOAM SPORTS SHOE ARTICLE
CONSIST BASE COMPRISE MIXTURE
COPOLYMER ETHYLENE ALPHA OLEFIN TRI
BLOCK POLYSTYRENE VINYL POLYISOPRENE

DERWENT-CLASS: A13 A17 A83

CPI-CODES: A04-G06; A07-A02; A10-E13; A12-F01;
A12-R03; A12-S04A2; A12-S04B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
 018 ; H0022 H0011;
 G0044 G0033 G0022 D01
 D02 D12 D10 D51 D53
 D58 D82 R00326 1013;
 G0033*R G0022 D01 D02
 D51 D53 D58 D83 D84
 D85 D86 D87 D88 D89
 D90 D91 D92 D93; S9999
 S1309*R; S9999 S1434;
 L9999 L2391; L9999
 L2073; M9999 M2073;
 P1252; P1150;

Polymer Index [1.2]
 018 ; ND01; ND07;
 N9999 N6440*R; N9999
 N6086; J9999 J2904;
 J9999 J2948 J2915;
 Q9999 Q9052*R; Q9999
 Q6848 Q6826; Q9999
 Q7067 Q7056; Q9999
 Q6622 Q6611; B9999
 B3907 B3838 B3747;
 B9999 B4035 B3930
 B3838 B3747; B9999
 B4159 B4091 B3838
 B3747; B9999 B4002
 B3963 B3930 B3838
 B3747; B9999 B3974*R
 B3963 B3930 B3838
 B3747; B9999 B4728
 B4568; B9999 B4706*R
 B4568; B9999 B4024
 B3963 B3930 B3838
 B3747; B9999 B3827
 B3747; N9999 N6177*R;

K9745*R;

Polymer Index [1.3]
018 ; B9999 B3601
B3554; B9999 B4831*R
B4740;

Polymer Index [1.4]
018 ; D01 D62 D61 D68
Tr*R; C999 C033 C000;
C999 C293;

Polymer Index [1.5]
018 ; D00 F20 Zn 2B Tr
O* 6A R01520 866; D01
D11 D10 D50 D61 D95
F36 F35 Zn 2B Tr
R01377 110857; A999
A146; A999 A793;

Polymer Index [1.6]
018 ; D01 D11 D10 D19
D18 D32 D50 D76 D93
F48 R00476 15340; A999
A157*R;

Polymer Index [1.7]
018 ; D01 D50 D82 F13
F78 R01055 7607; A999
A260*R; A999 A271
A260;

Polymer Index [2.1]
018 ; G0102 G0022 D01
D02 D12 D10 D19 D18
D31 D51 D53 D58 D76
D88 R00708 368; G0828

G0817 D01 D02 D12 D10
D51 D54 D56 D58 D85
R00429 483; S9999
S1309*R; S9999 S1434;
L9999 L2391; L9999
L2073; M9999 M2073;
H0022 H0011; H0066
H0044 H0011; H0044*R
H0011; P0328; P1741;
P0395; P0419;

Polymer Index [2.2]
018 ; ND01; ND07;
N9999 N6440*R; N9999
N6086; J9999 J2904;
J9999 J2948 J2915;
Q9999 Q9052*R; Q9999
Q6848 Q6826; Q9999
Q7067 Q7056; Q9999
Q6622 Q6611; B9999
B3907 B3838 B3747;
B9999 B4035 B3930
B3838 B3747; B9999
B4159 B4091 B3838
B3747; B9999 B4002
B3963 B3930 B3838
B3747; B9999 B3974*R
B3963 B3930 B3838
B3747; B9999 B4728
B4568; B9999 B4706*R
B4568; B9999 B4024
B3963 B3930 B3838
B3747; B9999 B3827
B3747; N9999 N6177*R;
K9745*R;

Polymer Index [2.3]

018 ; B9999 B5049
B5038 B4977 B4740;

Polymer Index [2.4]
018 ; D01 D50 D82 F13
F78 R01055 7607; A999
A260*R; A999 A271
A260;

Polymer Index [2.5]
018 ; D01 D11 D10 D19
D18 D32 D50 D76 D93
F48 R00476 15340; A999
A157*R;

Polymer Index [2.6]
018 ; D00 F20 Zn 2B Tr
O* 6A R01520 866; D01
D11 D10 D50 D61 D95
F36 F35 Zn 2B Tr
R01377 110857; A999
A146; A999 A793;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2001-066711